

УДК 541.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОСНОВЕ КАТИОН-ПРОМОТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ****Беляева Е.П.¹, Кузнецов П.Н.^{1,2}, Кузнецова Л.И.²****Научный руководитель - канд. хим. наук. Казбанова А.В.^{1,2}****¹Сибирский федеральный университет****²ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН**

Современный уровень требований к качеству моторных топлив определяется необходимостью обеспечения не только их эксплуатационных характеристик, но и экологической безопасности [1]. Как международные, так и отечественные нормативы на автобензины вводят жесткие ограничения на содержание токсичных ароматических и олефиновых углеводородов [1-3]. Между тем уменьшение содержания ароматических компонентов в бензине приводит к снижению его октанового числа. Для соблюдения новых стандартов необходимы новые технологии производства экологически безопасных высокооктановых компонентов с пониженным содержанием ароматических углеводородов, прежде всего бензола.

Универсальное направление совершенствования производства высококачественных моторных топлив - создание новых модификаций катализаторов и каталитических процессов скелетной изомеризации *n*-алкановых углеводородов бензиновых фракций в соответствующие разветвленные изомеры с высокими октановыми характеристиками. Изомеризаты являются наиболее подходящими компонентами моторных топлив, удовлетворяющими всем требованиям к качеству и способности к смешению. Процессы их получения не связаны со значительными капитальными вложениями и эксплуатационными затратами, т.к. протекают при низких температуре и давлении водорода, причем не требуется организация специального производства водорода, обычно достаточно водорода с установок риформинга.

Изомеризация *n*-парафинов в скелетные изомеры - обратимый экзотермический процесс, увеличению выхода высокооктановых изомеров, особенно сильно разветвленных, благоприятствуют низкие температуры. Промышленные процессы осуществляются вблизи термодинамического равновесия. По этой причине показатели изомеризации в решающей степени определяются активностью катализаторов. Широко распространены катализаторы на основе цеолитов (HS-10 фирмы ЮОП, IP-632 Французского института нефти, катализатор Nysopar фирмы Sud-Chemie, отечественный катализатор СИ-1 НПП «Нефтехим»), хлористого алюминия (катализаторы ЮОП I-8; I-80, I-82TM, I-84TM, I-120, I-120TM, 122TM, катализаторы фирмы ФИН IS-614; IS-614A, фирмы Энгельгард RD-291 и его аналоги НИП-РД, НИП-3А, созданные российской фирмой Олкат). В последние годы получили распространение катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония (катализатор LPI-100, фирма ЮОП) и отечественные аналоги ИПК-2С (фирма Олкат) и СИ-2 НПП «Нефтехим» [4]. Каталитические системы на основе сульфатированного диоксида циркония по каталитической активности превосходят цеолитные катализаторы и не уступают хлорированному оксиду алюминия, но значительно более устойчивы к воздействию примесей и способны к регенерации. Следует отметить, что все перечисленные катализаторы применяются для процесса изомеризации пентан-гексановой фракции. Для изомеризации алканов *C*₇₊ описанные выше системы мало эффективны из-за низкой селективности. Для переработки длинноцепных алканов (*C*₇₊) значительное внимание привлекают каталитические системы на основе вольфрамированного диоксида циркония [4-9].

К настоящему времени опубликовано достаточно большое количество данных о физико-химических свойствах и изомеризующей активности катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония [10-15]. В частности показано, что промотирование $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ оксидами Me^{3+} : железа, марганца, алюминия и галлия - приводит к повышению активности в реакции изомеризации алканов $\text{C}_4\text{-C}_6$. Для вольфрамирванного диоксида циркония влияние промотирования металлами исследовано значительно меньше. Немногочисленные данные разных авторов, представленные в литературе, противоречивы. Так, авторы [10,16] отмечали, что промотирование $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ оксидами железа, марганца, ниобия, алюминия, кремния не дает положительного эффекта в реакции изомеризации *n*-гексана, тогда как в работе [17] показано, что промотирование вольфрамирванного диоксида циркония оксидом марганца приводит к увеличению степени превращения *n*-гексана на 5-10 %. Промотирующий эффект оксида алюминия для $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ отмечался при изомеризации *n*-гептана [18].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния промотирующих добавок катионов марганца и алюминия на структурные свойства вольфрамирванного диоксида циркония и его каталитическую активность в реакции изомеризации *n*-гептана.

Гидроксид циркония получали методом осаждения из раствора хлористого цирконила раствором гидроксида аммония при постоянной величине $\text{pH} = 9,5 \pm 0,5$ [19]. Промотирование гидроксида циркония катионами Mn и Al в количестве от 1,5 до 10 ат. % (в расчете на сумму катионов) осуществляли методом совместного осаждения их гидроксидов [19]. Термическую обработку соосажденных гидроксидов проводили при температуре 600-700 °С.

Модифицирование вольфрамат-анионами осуществляли методом пропитки гидроксидных предшественников раствором метавольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Высушенные образцы модифицированного гидроксида циркония подвергали термической обработке в кварцевом реакторе на воздухе при температуре 700 °С. Платину (0,5 мас. %) наносили путем пропитки образцов модифицированного диоксида циркония водным раствором платинохлористоводородной кислоты с последующим прокаливанием.

Содержание вольфрама, марганца и алюминия контролировали методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на спектрофотометре SRS-303 с помощью интерактивного программного обеспечения "SPECTRA-3000".

Фазовый состав устанавливали по рентгенограммам, которые снимали на дифрактометрах PANalytical X'Pert PRO с детектором PIXcel и графитовым монохроматором и ДРОН-3, используя отфильтрованное CuK_α -излучение.

Каталитические свойства в реакциях изомеризации *n*-гептана определяли на автоматизированной установке BI-CATflow4-2(A) (модель Института катализа СО РАН) с проточным реактором при атмосферном давлении, температуре 170 °С, объемной скорости подачи *n*-гептана 1 ч^{-1} и при мольном соотношении $\text{H}_2 : \text{n-C}_7 = 3 : 1$.

При исследовании фазового состава немодифицированного диоксида циркония было установлено, что при температуре 600-700 °С кристаллизуется преимущественно стабильная моноклинная модификация диоксида (M-ZrO₂). Промотирование гидроксида циркония катионами марганца и алюминия способствует уменьшению количества M-ZrO₂ в продукте прокаливания и формированию метастабильной тетрагональной формы диоксида циркония (T-ZrO₂). В процессе термической обработки образцов с низким содержанием промотора (1,5 ат. %) при температуре 600 °С в течение 3 часов образуется смесь T- и M- ZrO₂. При увеличении концентрации катионов до 5 ат. % и более моноклинная форма практически отсутствует. Размер

кристаллитов тетрагональной формы варьирует от 12 до 18 нм. В пределах изученных концентраций в указанной системе не образуются другие кристаллические фазы, кроме ZrO_2 , в т. ч. не установлено наличия индивидуальных кристаллических фаз оксида алюминия или оксидов марганца. Катионы марганца на поверхности оксидной системы, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, стабилизируются преимущественно в состоянии Mn^{3+} .

В процессе термической обработки катионы Al^{3+} оказывают более эффективное стабилизирующее действие, чем катионы Mn^{3+} . Так при концентрации катионов Al^{3+} 5 ат. % тетрагональная форма ZrO_2 становится преобладающей.

Детальный анализ дифрактограмм катион-промотированного диоксида циркония, показал, что с увеличением содержания катионов в ряду 1,5 – 5 – 10 ат. % происходит уменьшение межплоскостных расстояний М- и Т- ZrO_2 . Указанные изменения свидетельствуют об образовании твердых растворов замещения катионов Zr^{4+} на катионы промоторы с меньшими ионными радиусами ($r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,84 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0,65 \text{ \AA}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$ [20]). Избыточный отрицательный заряд, возникающий в результате замещения катионов Zr^{4+} на катионы с меньшей валентностью, может компенсироваться образованием кислородных вакансий в решетке ZrO_2 [21].

Введение вольфрамат-анионов, как и в случае с катионами Me^{3+} , способствует кристаллизации метастабильной тетрагональной формы ZrO_2 [22-24]. При повышенном содержании вольфраматных групп, более 17,6 моль. %, наблюдается частичная сегрегация атомов вольфрама из объема и из поверхностных кластеров с образованием нанокристаллической фазы WO_3 .

Для исследования влияния катионов промоторов на структурные и каталитические свойства вольфрамированного диоксида циркония синтезировали катализаторы с содержанием вольфрамат-анионов 17,6 моль. %. Установлено, что фазовый состав катион-промотированных вольфрамированных образцов, независимо от концентрации и природы катионных промоторов, представлен монофазным ZrO_2 тетрагональной модификации с размером кристаллитов 13-15 нм. Нанесение платины не оказывало заметного влияния на формирование фаз.

Каталитические свойства $\text{Pt/Me/WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ в реакции изомеризации н-гептана исследовали при вариации содержания Me^{3+} . Катионы Al^{3+} и Mn^{3+} оказывали различное влияние на каталитические свойства вольфрамированного катализатора. Так, введение Mn^{3+} в количестве 1,5-3,0 ат. % приводило к уменьшению конверсии и выхода изогептанов по сравнению с соответствующим катализатором без марганца. На катализаторе, промотированном тем же количеством катионов Al^{3+} , конверсия н-гептана возрастала, при этом селективность процесса снижалась на 12,3 – 15,1 %. В результате выход изогептанов изменялся незначительно.

Таким образом, установлено, что введение катионов марганца, алюминия или вольфраматных групп в гидроксидный предшественник способствует кристаллизации метастабильной тетрагональной формы ZrO_2 в процессе прокаливании. Фазовый состав катализаторов $\text{Pt/WO}_4^{2-}/\text{Me/ZrO}_2$ ($\text{Me}^{3+}=\text{Al}, \text{Mn}$), содержащих 17,6 моль. % WO_4^{2-} , независимо от концентрации и природы катионного промотора, представлен нанокристаллическим ZrO_2 тетрагональной модификации.

Добавки катионов Al^{3+} и Mn^{3+} оказывают различное влияние на каталитические свойства платинированного вольфрамированного диоксида циркония. При введении марганца выход изомеров гептана уменьшается вследствие снижения как степени превращения н-гептана, так и селективности по изомерам. Введение катионов Al^{3+} приводит к возрастанию конверсии н-гептана, однако селективность по изомерам уменьшается вследствие роста крекирующей активности. Наблюдаемые изменения, по-видимому, связаны с влиянием добавок на кислотные свойства катализаторов.

Список используемой литературы

1. Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В., Ганцев А.В. Производство топлив с улучшенными экологическими свойствами. // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16. № 2. С. 160-164.
2. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». - Москва. Таможенный союз, 2011. 12-19 с.
3. Специальный технический регламент «О требованиях к бензинам, дизельному топливу и отдельным горюче-смазочным материалам», № 184-ФЗ / Федеральный закон, 2008. 5 нояб.
4. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В. Каталитическая изомеризация алканов на анион-модифицированных формах диоксида циркония // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. №3. С.299 - 311.
5. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. Каталитические свойства диоксида циркония модифицированного вольфрамат-анионами в реакции изомеризации н-гептана // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 2. С. 104-108.
6. Barton D.G., Soled S.L., Iglesia E. Solid acid catalysts based on supported tungsten oxides // Topics in Catalysis. 1998. V. 6. P.87 - 99.
7. Vu T.N., Gestel J., Gilson J.P., Collet C., Dath J.P. and Duchet J.C. Platinum tungstated zirconia isomerization catalysts: Part I. Characterization of acid and metal properties // Journal of Catalysis. 2005. V. 231. P. 453 - 467.
8. Busto M., Grau J.M., Vera C.R. Applied Screening of optimal pretreatment and reaction conditions for the isomerization-cracking of long paraffins over Pt/WO₃-ZrO₂ catalysts //Catalysis A: General. 2010. V. 387. P. 35-44.
9. Kauck D., Wichterlova B., Dedeczek J., Sobalik Z., Jakubec I. Effect of the particle size and surface area of tungstated zirconia on the WO_x nuclearity and h-heptane isomerization over Pt/WO₃-ZrO₂// Applied Catalysis A: General. 2011. V. 397. P. 82-93.
10. Avdeeva V., de Haan J.W., Janchen J. Acid sites in sulfated and metal-promoted zirconium dioxide catalysts // Journal of Catalysis. 1995. V. 151. P. 364-372.
11. Scheithauer M., Bosch E., Schubert U.A. Spectroscopic and microscopic characterization of iron- and/or manganese-promoted sulfated zirconia // Journal of Catalysis. 1998. V. 177.-P. 137-146.
12. Hino M., Arata K. Preparation of superacid of ruthenium-sulfated zirconia for reaction of butane to isobutene // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2004. V. 81. P. 321-326.
13. Gao Z., Xia Y., Hua W., Miao C. New Catalyst of SO₄²⁻/Al₂O₃/Zr for n –Butane isomerization // Topics Catalysis. 1998. V. 6. P. 101- 106.
14. Санников А.Л. Закономерности формирования катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония и их активность в изомеризации легких алканов: дис...канд. тех. наук: 13.04.07. 2007 - 160 с.
15. Иванов А.В., Васина Т.В., Маслбойщикова О.В., Хелковская-Сергеева Е.Г., Кустов Л.М., Зойтен П. Исследование изомеризации алканов в присутствии суперкислотных катализаторов на основе SO₄/ZrO₂ // Кинетика и Катализ. 1998.Т. 39 №3. С. 396-406
16. Брей В.В., Левчук Н.Н., Мележик А.В., Патриляк К.И. Влияние условий синтеза суперкислотных WO_x/ZrO₂ - систем на их каталитические свойства в реакции изомеризации н-гексана // Катализ и нефтехимия. 2000. №5/6. С. 59-65
17. Hernandez-Pichardo M.L., Montoya de la Fuente J.A., del Angel P., Vargas A. Optimization of manganese content by high-throughput experimentation of Pt–Zr–Mn catalysts // Catalysis Communications. 2010. V. 11. P. 408-413

18. Hua W., Sommer J Alumina-doped Pt/WO_x/ZrO₂ catalysts for n-heptane isomerization // *Applied Catalysis A: General*. 2002. V. 232. P. 129.
19. Kuznetsov P. N., Kuznetsova L. I., Zhyzhaev A. M Investigation of mechanically stimulated solid phase polymorphic transition of zirconia // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 298. P. 254 - 260.
20. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижаев А.М. Влияние механической и термической активации на формирование наноструктурированного оксида циркония // *Фундаментальные основы механохимической активации, механосинтеза и механохимических технологий* / Отв.ред. Е.Г. Аввакумов. Новосибирск: Изд. СО РАН (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 19), 2009. С.68-86.
21. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В, Михлин Ю.Л., Жижаев А.М., Кузнецов П.Н Структурные свойства и состояние поверхностного слоя диоксида циркония, промотированного катионами марганца // *Журнал физической химии*. 2010. Т. 84. № 11. С. 2125-2130.
22. Barton, D.G., Soled S.L., Meitzner G.D., Fuentes G.A., Iglesia E. Structural and catalytic characterization of solid acids based on zirconia modified by tungsten oxide // *Journal of Catalysis*. 1999. V. 181. P. 57-72.
23. Vaudagna, S.R., Canavese S.A., Comelli R.A., Figoli N.S. Platinum supported WO_x–ZrO₂: Effect of calcination temperature and tungsten loading // *Applied Catalysis A: General*. 1998. V. 168. P. 93-111.
24. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Соловьев Л.А., Михлин Ю.Л., Паукштис Е.А., Кузнецов П.Н. Структурные свойства и состояние поверхностного слоя диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами // *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86. № 10. С. 1719-1723.